

WPI / Thomson

AN - 1981-69023D [38]
A - [001] 011 02& 032 034 04- 040 041 046 047 050 126 174 247 266 267 27&
28& 299 303 308 314 315 329 331 341 41- 541 597 600 623 629 630 723
- [002] 011 02& 032 034 04- 040 041 046 047 050 127 174 247 266 267 27&
28& 299 303 308 314 315 329 331 341 41- 541 597 600 623 629 630 723
AP - JP19800000568 19800109
CPY - MITC
DC - A17 A88
DW - 198138; 198711
IC - C08K5/14; C08L23/16
IN - MATSUDA A; MISHIMA T; OKAMOTO K
KS - 0009 0218 0226 0231 0241 0242 0250 0251 1187 1194 2211 2231 2266 2291
2293 2302 2307 2315 2599 2600 2659 2747
MC - A04-G06A A07-A02A A08-A06 A08-C02 A08-C05 A08-M03 A12-H01
PA - (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD
PN - JP56098250 ✓ A 19810807 DW198138
JP62007945B B 19870219 DW198711
PR - JP19800000568 19800109
XIC - C08K-005/14; C08L-023/16; C08K-005/00; C08K-005/13; C08K-005/32;
C08L-101/00; C08L-021/00; C08L-023/00; C08L-007/00
AB - The compsn. contains (a) ethylene-propylene-polyene copolymer rubber
with ethylene-propylene mol ratio of 50:50 to 95:5. Pref. polyenes are
dicyclopentadiene and 5-ethylene-2-norbornene. (b) ethylene-propylene
copolymer rubber with the same ethylene-propylene mol ratio of 50:50
to 95:5. The blend ratio of (a) and (b) is 55:45 to 90:10 by wt. and
they are contained in the compsn. in at least 25, pref. at least 35
wt.% in total. The compsn. also contains (c) organic peroxide as
curing agent in 0.003 to 0.02 mol pts. per 100 pts.wt. of rubber. (d)
vulcanisation accelerator in the same amount as (c). (e) antioxidant
in 0.5 to 4 pts. wt. (same basis) (f) processing assistant such as
softening agent, tackifier, plasticiser, etc. in 0 to 20 pts.wt. (same
basis). Inorganic filler and moulding assistant may be added in amts.
10 to 200 and 1 to 5 pts. wt. respectively.
Belt made from the compsn. shows high age resistance under heat.
AW - TERPOLYMER POLYETHYLENE@ POLYPROPYLENE@
AWW - TERPOLYMER POLYETHYLENE@ POLYPROPYLENE@
ICAI- C08K5/00; C08K5/13; C08K5/14; C08K5/32; C08L101/00; C08L21/00;
C08L23/00; C08L23/16; C08L7/00
ICCI- C08K5/00; C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L7/00
INW - MATSUDA A; MISHIMA T; OKAMOTO K
IW - ETHYLENE PROPYLENE POLYENE TER COPOLYMER CONTAIN MIXTURE ORGANIC
PEROXIDE CURE AGENT ANTIOXIDANT PROCESS MANUFACTURE BELT
IWW - ETHYLENE PROPYLENE POLYENE TER COPOLYMER CONTAIN MIXTURE ORGANIC
PEROXIDE CURE AGENT ANTIOXIDANT PROCESS MANUFACTURE BELT
NC - 1
NPN - 2
OPD - 1980-01-09
PAW - (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD
PD - 1981-08-07
TI - Ethylene-propylene-polyene ter and copolymer contg. mixt. - includes
organic peroxide curing agent, antioxidant and processing agent, used

to mfr. belts

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—98250

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 23/16
C 08 K 5/14

識別記号

庁内整理番号
6779—4 J
6911—4 J

④ 公開 昭和56年(1981)8月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ ベルト用ゴム組成物

① 特 願 昭55—568

② 出 願 昭55(1980)1月9日

⑦ 発 明 者 三島孝
市原市有秋台東2—4—1

⑧ 発 明 者 岡本勝男

市原市有秋台東3—2

⑨ 発 明 者 松田昭

市原市有秋台東3—2

⑩ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

⑪ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

ベルト用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(a)～(g)の条件を満たす超耐熱老化性ベルト用ゴム組成物。

(a) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約 $50/50$ ないし約 $95/5$ のエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムAを配合すること。

(b) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約 $50/50$ ないし約 $95/5$ のポリエン成分を含有しないエチレン・プロピレン共重合ゴムBを配合すること。

(c) 共重合ゴムAと共重合ゴムBの配合割合が重量比(A/B)で約 $55/45$ ないし約 $90/10$ であること。

(d) 加硫剤として有機ペルオキシドを使用し、ゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上配合すること。

(1)

(e) 加硫助剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上配合すること。

(f) 酸化防止剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して0.5重量部以上配合すること。

(g) 加工補助剤の配合量をゴム成分(A+B)100重量部に対して20重量部以下とすること。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレン・プロピレン系共重合ゴム組成物を加硫して得られる超耐熱老化性ゴムベルトに関する。

エチレン・プロピレン系共重合ゴム、例えばエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムから得られる加硫物はそのゴムの構造に起因し、耐熱性、耐オゾン性、耐薬品性、電気絶縁性に優れ、また柔軟性を備えているため、動力伝達用、高温物運搬用コンベヤーなどに使用されるベルトがエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムから製造されている。本発明はこの種のゴムベルトに関するものである。

最近省資源の観点から長期間の使用壽命を有し

(2)

しかも使用中の保守点検等をあまり必要としないゴムベルト、すなわち一層耐熱老化性の良いベルトの出現が望まれていた。

本発明者はこのような要望を満たすべく鋭意研究を行つた処、後述する条件を満たす組成物が従来公知のエチレン・プロピレン系共重合ゴム組成物より著しく耐熱老化性に優れかつゴムベルトとして好適な加硫物を与えることを発見した。

すなわち本発明は下記(a)~(d)の条件を満たす超耐熱老化性ベルト用ゴム組成物を提供することに関する。

- (a) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約 $50/50$ ないし約 $95/5$ のエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴム A を配合すること。
- (b) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約 $50/50$ ないし約 $95/5$ のポリエン成分を含有しないエチレン・プロピレン共重合ゴム B を配合すること。
- (c) 共重合ゴム A と共重合ゴム B の配合割合が重

(3)

いるものもあるがすべての要件を満たす組成物については知られていないし、勿論ゴムベルト製造用として本発明の組成物を使用することは全く知られていない。

例えば特公昭 46-32359 号公報ではエチレン・プロピレン・ターポリマー(EPTと略す)100重量部に対してエチレン・プロピレンラバー(EPRと略す)20~130重量部、粘着付与剤10~200重量部、架橋剤0.2~20重量部からなる自己融着性絶縁組成物が提案され、一般記載として老化防止剤を添加すること、加硫剤の他に有機ペルオキシドの使用等が記載されるが、具体的に実施例で開示される配合では老化防止剤は配合されず、又加硫剤として硫黄を使用し、しかも本発明に於いて加工補助剤として包含される粘着付与剤及び軟化剤がEPTとEPRの総量100重量部に対して20重量部以上の配合であつて、このような配合から得られる加硫物は本発明の組成物からの加硫物と比較して著しく耐熱老化性に劣る。又特公昭 47-8369 号公報は未加硫状態での配合ゴムの加工

(5)

量比(A/B)で約 $55/45$ ないし約 $90/10$ であること。

- (d) 加硫剤として有機ペルオキシドを使用し、ゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上配合すること。
- (e) 加硫助剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上配合すること。
- (f) 酸化防止剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.5重量部以上配合すること。
- (g) 加工補助剤の配合量をゴム成分(A+B)100重量部に対して約20重量部以下とすること。

本発明のエチレン・プロピレン系共重合ゴム組成物からの加硫物は120℃の空気雰囲気下に20日間晒しても初期物性を実質的に保持するという驚くべき超耐熱老化性を示すので、超耐熱老化性のベルトが得られ長期間の使用を保持する。

このような本発明の効果は前記(a)~(g)の要件をすべて満たすことにより結合効果として達成される。(a)~(g)の要件の中で個々の要件あるいはこれらの二、三の組み合わせについては既に知られて

(4)

性を向上する目的でEPT 100重量部に対してEPRを包含するエチレン・α-オレフィン共重合体を1~40重量部、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、その変性物、ロジン又はそのエステル化合物を0.5~30重量部が配合せられたゴム組成物が提案されるが具体的に使用される加硫剤はイオウ系加硫剤であつて、酸化防止剤の使用の記載は全く無い。特開昭 48-745 号公報明細書ではEPT 100重量部に対して高分子量イソブチレン及び/又はEPR 50~150重量部、加硫剤を配合して製造される自己融着性半導体テープが提案されるが、EPTとEPRの併用時は意識的に有機ペルオキシドの使用を避け、かつ酸化防止剤の使用の記載は無く、又実施例では本発明で加工補助剤として包含される低分子量ポリイソブチレン、テルペン樹脂、炭化水素系プロセス油の総使用量はEPTとEPRの総量100重量部に対して20重量部を越える。更に米国特許3,725,335号明細書ではEPT 100重量部に対してポリイソブチレン及び/又はEPR 50~150重量部、粘着剤10~80、無機充

(6)

填剤 50 ～ 200 重量部、EPT のみを加硫し得る加硫剤とからなる自己融着性絶縁用組成物が提案されるが EPR と EPT を組み合わせる場合は有機ペルオキシドの使用が排除され、酸化防止剤使用の記載は無い。又特開昭 48-50299 号公報明細書では EPT、EPR 100 重量部に対してポリエチレン 10 ～ 60 重量部、ポリイソブチレン 5 ～ 40 重量部配合し、充填剤を全く配合しない配合ゴムを加硫して得られる自己融着絶縁テープが提案され、実施例で老化防止剤、架橋剤として有機ペルオキシドを使用しかつ架橋助剤をも配合した例が開示されるが、EPT と EPR の併用した例は全く開示されずしかも本発明で加工補助剤として包含される可塑剤と粘着剤の総量は EPT 又は EPR 100 重量部に対して 40 重量部と大量に使用されている。これらの公知例の中には耐熱老化性に触れるものもあるが、本発明者の追試験によれば本発明の組成物からの加硫物の耐熱老化性には遠く及ばない。従つてこれらの公知例から本発明の (a) ～ (g) の要件をすべて満たすことによる本発明の奏する著しい効果

(7)

ン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロベニル-2,2-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエンのようなトリエンを代表例として例示することができる。好適なポリエンは環状非共役ジエンおよび 1,4-ヘキサジエンとりわけジシクロペンタジエン又は 5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

本発明の共重合ゴム B はポリエン成分を含まない。このようなゴムは例えばチ-グラ-触媒下にエチレンおよびプロピレンを共重合せしめて得られる。しかし不均化反応などにより少量の二重結合が分子鎖内に存在することがあるが、このような共重合ゴムは通常ヨウ素価が約 2 以下であり本発明の共重合ゴム B として好適に使用できる。

(8)

は全く予想することは出来ない。

以下本発明について詳述することにより本発明の目的、利点がより理解されるであろう。

本発明で使用される共重合ゴム A (要件 (a)) はエチレン単位とプロピレン単位とのモル比 (エチレン/プロピレン) が約 $50/50$ ないし約 $95/5$ 、好ましくは約 $55/45$ ないし約 $85/15$ のエチレン・プロピレン共重合ゴムである。モル比が約 $95/5$ を越えるとベルトのゴムの性質に劣り、約 $50/50$ 未満ではベルトの強度、耐熱老化性に劣る。

共重合ゴム A はポリエン成分を含有することが必須でありその含有量はヨウ素価表示で約 4 ないし約 50、好ましくは約 4 ないし約 40、更に好ましくは約 4 ないし約 30 である。ポリエン成分として具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボル

(9)

本発明で使用される共重合ゴム A 及び共重合ゴム B のムーニ-粘度 (ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$) は通常約 10 ないし約 200、好ましくは約 15 ないし約 150、より好ましくは約 20 ないし約 100 である。ムーニ-粘度が約 200 を越えると配合ゴムを調製する際のロール加工性が低下する欠点を有し、約 10 未満であるとベルトの強度が低下する。

本発明の必須要件 (c) である共重合ゴム A と共重合ゴム B の配合割合は重量比 (A/B) は約 $55/45$ ないし約 $90/10$ であるが、好ましくは約 $60/40$ ないし約 $80/20$ である。配合割合が約 $95/5$ を越えて共重合ゴム A を多く配合しても、また約 $55/45$ 未満と共重合ゴム B を多く配合しても耐熱老化性に優れたベルトは得られない。

本発明では加硫剤として有機ペルオキシドを使用する (要件 (d))。ゴムの加硫剤として、通常硫黄、有機硫黄化合物、有機ペルオキシドなどが使用されるが、有機ペルオキシドを用いずに他の加硫剤を用いた場合、本発明のベルトの耐熱老化性は劣る。

(10)

本発明で使用する有機ペルオキシドとしては、第3ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5ジヒドロペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5ジヒドロペルオキシヘキシ-3などの如きアルキルヒドロペルオキシド類；ジ・第三ブチルペルオキシド、ジ・第三アミルペルオキシド、第三ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1,4-（または1,3-）ジ第三ブチルペルオキシイソプロピルベンゼン、2,2-ジ第三ブチルペルオキシブタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキシ-3、n-ブチル-4,4-ジ第三ブチルバレレート、1,1-ジ第三ブチルペルオキシシクロヘキサン、ジ-第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス（4,4-ジ-第三ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパンなどの如きジアルキルペルオキ

(11)

でも半減期1分を与える温度が130℃ないし200℃の範囲にある有機過酸化物の使用が好ましく、特にn-ブチル-4,4-ジ第三ブチルバレレート、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキシ-3、ジ第三ブチルペルオキシド、1,1-ジ第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、第三ブチルヒドロペルオキシドなどの有機ペルオキシドが好ましく使用される。

本発明ではこのような有機ペルオキシドは共重合ゴムAおよび共重合ゴムBの総量100重量部に対して約0.003モル部以上、通常約0.003ないし約0.02モル部、好ましくは約0.005ないし約0.015モル部使用する。約0.003モル部以下であると、強度が低下するばかりでなく耐熱老化性にも劣る。約0.02モル部以上使用したとき耐熱老化性が低下する場合がある。

(13)

ド類；ジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-p-クロロベンゾイルペルオキシド、ジ-2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、サクシニツアシドペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；第三ブチルペルオキシアセテート、第三ブチルペルオキシイソブチレート、第三ブチルペルオキシビバレート、第三ブチルペルオキシマレイツクアシド、第三ブチルペルオキシネオデカノエート、第三ブチルペルオキシベンゾエート、ジ第三ブチルジペルオキシフタレート、第三ブチルペルオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、第三ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートなどの如きペルオキシエステル類；ジシクロヘキサノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類；およびこれらの混合物などがあげられる。なか

(12)

本発明では加硫剤としての有機ペルオキシドと併用して、加硫助剤を配合する（要件(e)）。加硫助剤の併用はベルトの機械的強度が上昇するばかりか、耐熱老化性も向上する。加硫助剤としてはp-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどの如きキノンジオキシム系化合物；p-ジニトロソベンゼン、N-メチル-N,4-ジニトロソメチルアニリンなどの如きジニトロソ系化合物；m-ジニトロベンジン、2,4-ジニトロトルエンなどの如きニトロ系化合物；トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、イタコン酸ジアリル、テトラアリルオキシエタンなどの如きアリル系化合物；トリメチロールブラバントリメタクリレート、エチレンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレートなどの如きメタクリル系化合物；その他N,N'-フエニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼン、及びジビニルトルエンなどをあげることができるが、なかでもp-キノ

(14)

ンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアリルシアヌレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、などの使用が好ましい。このような加硫助剤は共重合ゴムAおよび共重合ゴムBの総量100重量部に対して約0.003モル部以上、通常約0.003モル部ないし約0.02モル部、好ましくは約0.005ないし約0.015モル部使用する。約0.003モル部以下では強度、耐熱性に劣り、約0.02モル部以上の使用は無駄であつたり、場合によつては耐熱老化性に劣る結果となる。

又加硫助剤は有機ペルオキシドと約当モル又はそれ以下の量で、使用することが推奨される。

尚、硫黄の少量の配合は加硫物の機械的強度を上昇させるときがあるので、本発明の効果を阻害しない範囲で少量配合することもできる。一般には有機ペルオキシド1モルに対して約1/2モル以下の量とすべきであらう。

本発明では酸化防止剤を配合する(要件(i))。酸化防止剤としてはスチレン化フェノール、2,6-ジ-第三ブチルフェノール、2,6-ジ-第三ブ

(15)

4-ヒドロキシ-5-第三ブチルベンジル)スルフィド、4,4'-チオービス(2-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-チオービス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2,2-チオ[ジエチル-ビス3(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、ビス[3,3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-第三ブチルフェノール)-ブチリツクアシド]グリコールエステル、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-第三ブチル-ベンジル)-4-メチル-6-第三ブチルフェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-第三ブチルフェノール)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メ

(17)

チル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-p-エチルフェノール、2,4,6-トリ-第三ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、モノ第三ブチル-p-クレゾール、モノ第三ブチル-m-クレゾール、2,4-ジメチル-6-第三ブチルフェノール、ブチル化ビスフェノールA、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-メチル-ビス(2,6-ジ-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール)、4,4'-チオービス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-

(16)

タン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,6-モノ(α-メチルベンジル)フェノール、ジ(α-メチルベンジル)フェノール、トリ(α-メチルベンジル)フェノール、ビス(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルベンジル)4-メチルフェノール、2,5-ジ-第三アミルヒドロキノン、2,6-ジ-第三ブチル-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,5-ジ-第三ブチルヒドロキノン、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸のジエチルエステル、カテコール、ヒドロキノンなどの如きフェノール系酸化防止剤；2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンズイミダゾールの亜鉛塩の如きベンズイミダゾール系酸化防止剤；ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネートの如き脂肪族チオエーテル系酸化防止剤

(18)

；ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛又はニッケル塩、ジエチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、エチルーフェニルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジメチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジアミルジチオカルバミン酸の亜鉛塩などの如きジチオカルバミン酸の金属塩系酸化防止剤；2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン又はその重合体、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどの如きキノリン系酸化防止剤；その他フェノチアジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-1-ナフチルアミンなどがあげられる。かくの如き酸化防止剤の中でも2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-1-ナフチルアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸のニ

(10)

系軟化剤；その他アタクチックポリプロピレン、液状ポリブテンなどの合成高分子物質などを挙げることができる。しかし、パラフィン系プロセスオイル、流動パラフィン、液状ポリブテンの使用が好ましい。

本発明では前述した(a)~(g)の要件の他に任意成分として無機充填剤を配合することが出来る。通常無機充填剤の配合量は共重合ゴムA及び共重合ゴムBの総量100重量部に対して約200重量部以下であり、約10ないし約200重量部が好ましく、とくには約30ないし約180重量部とするのが推奨される。無機充填剤の配合により加硫物の表面硬度及び引張強度が増大して好ましい結果を得るが約200重量部を越えて使用するとベルトの柔軟性を失うなどゴムの性質が失われる。

使用できる無機充填剤としては微粉ケイ酸、炭酸カルシウム、タルク、クレ-、カーボンブラックなどを挙げることができる。

又、本発明では他の任意成分として成形補助剤を添加することができる。成形補助剤としてリシ

(20)

ツケル塩、モノ(α-メチルベンジル)フェノール、ジ(α-メチルベンジル)フェノール、トリ(α-メチルベンジル)フェノールおよびこれらの混合物の使用が好ましい。

本発明での以上の如き酸化防止剤を共重合ゴムA及び共重合ゴムBの総量100重量部に対して約0.5重量部以上配合するが、通常約0.5ないし約4重量部、好ましくは約1ないし約3重量部使用する。使用量が約0.5重量部未満であると耐熱老化性に劣り、また約4重量部を越えての使用は無駄である。

本発明では加工補助剤を全く配合しないか、配合してもゴム成分(A+B)約100重量部当り約20重量部以下、好ましくは約15重量部以下に留める。約20重量部を越えて配合すると加硫物の耐熱老化性が著しく低下する。ここで加工補助剤とは軟化剤、粘着付与剤、可塑剤等と称せられ、加工性を改善するために使用されるものである。

具体的には例えばプロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ワセリンなどの石油

(20)

ノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、その他上記酸のエステル等、高級脂肪酸、その塩及びそのエステルを挙げることができる。これらは通常ゴム成分(A+B)100重量部に対して最大約10重量部、好ましくは約1ないし約5重量部使用される。

又本発明の組成物中に占める共重合ゴムA及び共重合ゴムBの割合は約25重量%以上、好ましくは約35重量%以上とするのが推奨される。

本発明の組成物からベルトを製造する工程は従来のエチレン・プロピレン・ポリエン・共重合ゴムを使用したゴム組成物からベルトを製造するための公知の任意の工程が適宜選択される。

例えばバンバリ-ミキサーなどのミキサー類を用いて90℃ないし150℃で4ないし10分間共重合ゴムA、共重合ゴムB、無機充填剤および必要に応じて加工助剤などを混練した後、オープンロールなどのロール類を用いてロール温度40ないし80℃の温度で酸化防止剤、有機ペルオキシド

(20)

および加硫助剤などを追加混合し、シート状又はリボン状の配合ゴムを調製する。この配合ゴムをロール、カレンダー押出成形機等によつてベルト状に成形し、該成形物を130～220℃に加熱することによつてベルトを得ることができる。

ベルトには合成繊維布、天然繊維布、スチールコードなどが補強材として積層されているものが多数あるが、本発明の組成物からこのようなものも容易に製造できる。

以下具体的に実施例を以つて説明する。

実施例、比較例で使用した共重合ゴム

実施例および比較例で使用した共重合ゴムA (A_1 , A_2 , A_3) および共重合ゴムB (B_1 , B_2) の一覧表を表1に示す。尚、共重合ゴムAはいずれもジオレフィンとしてエチリデンノルボルネンを使用した。

表 1

		エチレン/プロピレン (モル比)	ムニ- 粘 度 (ML ₁₊₁₀ , 100℃)	ヨウ素価
共 重 合 ゴ ム A	A_1	68/32	43	14
	A_2	68/32	20	14
	A_3	68/32	80	9
共 重 合 ゴ ム B	B_1	55/45	35	1.3
	B_2	80/20	40	0.5

尚、以下の実施例に於いては本発明の要旨をわかりやすくするため便宜上具体的な形状のベルトを作製していないが、ゴムベルトに使用し得る好ましい加硫物性を備えた加硫物が得られていることは当業者にとつて自明なことが理解できるであろう。

実施例1～3、比較例1～4

表1の共重合ゴムA₁と共重合ゴムB₁とを、表3に記載される割合で使用し、表2の配合表によつて配合ゴムを作製後、加硫物を得た。すなわち

(23)

(24)

共重合ゴムA₁、共重合ゴムB₁、亜鉛華、ステアリン酸、ミストロンペーパータルク、シーストSおよびヨドプラストPを表2の配合表に従つて、4.3ℓのバンバリ-ミキサ- (000型、神戸製鋼社製)により6分間混練した後、酸化防止剤、加硫剤および加硫助剤を追加し、8×20インチのオープンロールを用いてロール温度40℃で15分間混練した後、厚さ5mmの配合ゴムのシートを分出し、このシートを用いて熱プレスにより160℃、30分間、圧力150kg/cm²下に処理し、12cm×14cm×2mmのシート状加硫物を得た。この加硫物より、JIS K 6301に従う3号ダンベルを打抜き、JIS K 6301の規定に従う方法で、引張速度500mm/min、25℃で破断点における破断点応力TB₁ (kgf/cm²)、破断点伸びEB₁ (%)を測定した。更にJIS K 6301に従つて加硫物の硬度HS₁ (JIS A)を測定した。これらの値を初期物性として表3に示した。次に前記の3号ダンベルを東洋精機製「TEST TUBE AGING TESTER」により160℃に7日間、120℃に20日間空気雰囲気下に晒した後、各

(25)

々のダンベルについて前記と同一の方法で破断点応力TB₂ (kgf/cm²)、破断点伸びEB₂ (%)、硬度HS₂を測定し、 ΔTB 、 ΔEB 、 ΔHS を次式によつて計算し、耐熱性の目安とした。

$$\Delta TB(\%) = \frac{TB_2 - TB_1}{TB_1} \times 100$$

$$\Delta EB(\%) = \frac{EB_2 - EB_1}{EB_1} \times 100$$

$$\Delta HS = HS_2 - HS_1$$

表 2

配 合 物	配 合 量 (重 量 部)
共重合ゴムA + 共重合ゴムB	100
酸 化 ノクテックMB 1)	1
防止剤 ノクテック224 2)	0.5
加硫剤 パーヘキサV-40 3)	7 (0.01 モル部)
加 硫 バルノックDGM 4)	2 (0.0058 モル部)
助 剤 硫 黄	0.05 (0.0016 モル部)
亜 鉛 華	5
ステアリン酸	0.5
シーストH 5)	40
ヨドプラストP 6)	3

(26)

- 1) 2-メルカプトベンズイミダゾール(大内新興化学社製)
- 2) 2,2,4-トリメチル-1,2ジヒドロキノリンの重合体
(大内新興化学社製)
- 3) n-ブチル-4,4-ビス(第三ブチルペルオキシ)パレレート
(日本油脂社製)
- 4) P,P'-ジベンゾイルキノンジオキシム(大内新興化学社製)
- 5) S R P カ-ボンブラック (東海カ-ボン社製)
- 6) 高級脂肪酸エステル (淀川化学社製)

表 3

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3	比較例4
共重合ゴム A ₁ 1)	100	80	75	60	50	25	0
共重合ゴム B ₂ 1)	0	20	25	40	50	75	100
初期値							
TB ₁ (%)	180	183	175	181	170	163	158
EB ₁ (%)	300	310	320	300	330	340	360
HS ₁	70	68	70	71	69	68	67
耐熱老化試験							
160°C ΔTB (%)	-5	-4	-1	-5	-19	-26	-30
7日 ΔEB (%)	-28	-10	-6	-7	-8	-5	-5
ΔHS	+10	+2	+2	+1	-11	-13	-16
120°C ΔTB (%)	-7	-2	+2	0	-18	-19	-22
20日 ΔEB (%)	-22	-7	-6	-3	-5	-7	-4
ΔHS	+10	+2	+2	+2	-9	-6	-10

(2)

(2)

実施例 4 ~ 6

実施例 2 において共重合ゴム A、共重合ゴム B として表 4 に記載される各共重合ゴムを用いる他は実施例 2 と同一の操作を行つた。結果を表 4 に示す。

表 4

	実 施 例	4	5	6
共重合ゴム A	A ₁	A ₂	A ₃	
共重合ゴム B	B ₁	B ₂	B ₂	
初期値				
TB ₁ (%)	178	165	195	
EB ₁ (%)	350	330	370	
HS ₁	70	71	69	
耐熱老化試験				
160°C ΔTB (%)	-2	+3	-5	
7日 ΔEB (%)	-8	-9	-5	
ΔHS	+2	+1	+3	

実施例 7 ~ 13、比較例 5、6

実施例 2 において、酸化防止剤の種類および量、加硫剤の種類および量並びに加硫助剤の種類およ

び量を表 5 に記載される如く変更する他は同一の操作を行つた。結果を表 5 に示した。

尚、比較例 5 は酸化防止剤の配合量が少ない例であり、比較例 6 は加硫助剤の配合量が少ない例である。

比較例 7

加工補助剤を多量配合した実験を行つた。即ち実施例 7 で更にバライン系プロセスオイル(商品名; ダイアナホワイトプロセス wp 75; 出光興産)を 30 重量部を配合した。尚、上記オイルの添加による加硫物の物性変化を調整するためシ-スト H の配合量を 70 重量部とした。その他は実施例 7 と同一の操作を行つた。結果を表 5 に示した。

(2)

(30)

配 合 物		配 合 量 (重量部)
共 重 合	ゴ ム A,	75
共 重 合	ゴ ム B,	25
酸 化	ノクラツク MB	1
防 止 剤	ノクラツク 224	0.5
加 硫 剤	硫 黄	0.5 (0.016 モル部)
加 硫	ノクセラ - CZ 1)	1.5
促 進 剤	" M 2)	0.5
	" TT 3)	0.75
	" TRA 4)	0.75
	アクセル TL 5)	0.75
他	亜 鉛 華	5
そ の	ステアリン酸	0.5
	ミストロンペーパータルク	70
	シー ス ト S	3
	ヨドプラスチック P	3

- 1) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルファエンアミド
(大内新興化学社製)
- 2) 2-メルカプトベンゾチアゾール (")
- 3) テトラメチルチウラムジスルフイド (")
- 4) ジベンタメチレンチウラムテトラスルフイド
(")
- 5) テリリウムジエチルジチオカルバマート (川口化学社製)

- 1) ジブチルジチオカルバミン酸のニツケル塩 (大内新興化学社製)
- 2) N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-1-ナフチルアミン
(大内新興化学社製)
- 3) ジクミルベルオキシド (三井石油化学工業社製)
- 4) 1,1-ジ-第三ブチルベルオキシ-3,3,5-
トリメチルシクロヘキサン (日本油脂社製)
- 5) トリアリルシアヌレート (武蔵野化学社製)
- 6) 数値はゴム 100 重量部に対する重量部である。
- 7) 数値はゴム 100 重量部に対するモル部である。

実施例 2 で加硫剤として有機ペルオキシドの代りに硫黄を用い表 6 の配合表に従つて配合ゴムを作製する以外は実施例 2 と同一の操作を行つた所、次の結果を得た。

$$EB \Rightarrow 340 \%$$

HS - 69

耐熱老化試驗 $\Delta T B = -68 \%$ (160 °C, $\Delta T_F = 72^\circ$)

7 日)

$$\Delta H S = +19$$

32

以上の実施例及び比較例より要件(a)~(g)を満たした本発明の組成物から耐熱老化性に優れたベルトが得られることが明らかであろう。